

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年1月8日 (08.01.2004)

PCT

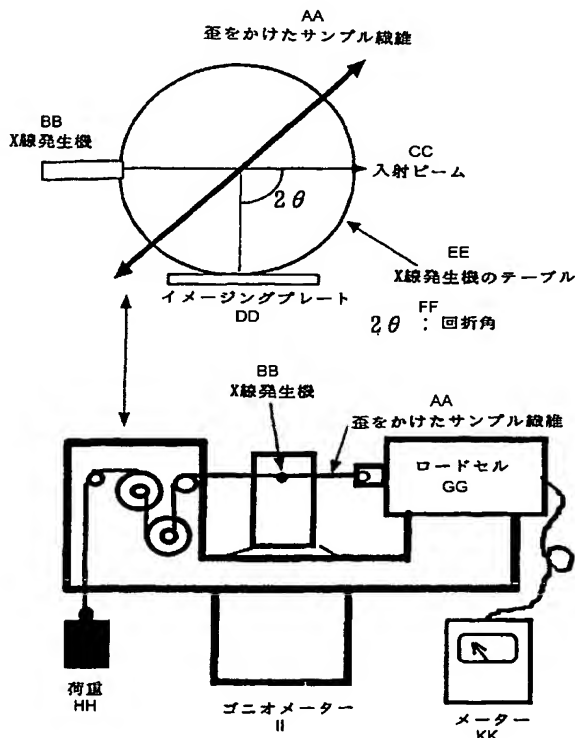
(10) 国際公開番号  
WO 2004/003080 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 79/04, 特願2002-316298  
C08J 5/18, D01F 6/74 // C08L 79:04 2002年10月30日 (30.10.2002) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008067 特願2002-316297 2002年10月30日 (30.10.2002) JP
- (22) 国際出願日: 2003年6月26日 (26.06.2003) 特願2002-318266 2002年10月31日 (31.10.2002) JP
- (25) 国際出願の言語: 日本語 特願2002-318267 2002年10月31日 (31.10.2002) JP
- (26) 国際公開の言語: 日本語 特願2002-318265 2002年10月31日 (31.10.2002) JP
- (30) 優先権データ: 特願2002-186419 2002年6月26日 (26.06.2002) JP 特願2002-239699 2002年8月20日 (20.08.2002) JP 特願2002-263185 2002年9月9日 (09.09.2002) JP 特願2002-263186 2002年9月9日 (09.09.2002) JP 特願2002-263184 2002年9月9日 (09.09.2002) JP 特願2002-307543 2002年10月22日 (22.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: HIGHLY DURABLE POLYBENZAZOLE COMPOSITION, FIBER AND FILM

(54) 発明の名称: 高耐久ポリベンザゾール組成物、繊維及びフィルム



AA...SAMPLE FIBER STRESSED  
BB...X-RAY GENERATOR  
CC...INCIDENT BEAM  
DD...IMAGING PLATE  
EE...X-RAY GONIOMETER TABLE  
FF...2θ: DIFFRACTION ANGLE  
GG...LOAD CELL  
HH...LOAD  
II...GONIOMETER  
KK...METER

(57) Abstract: A polybenzazole fiber or film comprising a basic organic compound, in the form of a monomer or condensate, selected from among guanidines, triazoles, quinazolines, piperidines, anilines, pyridines, cyanuric acids and p-phenylenediamine, m-phenylenediamine or a mixture thereof. This fiber has such properties that the X-ray meridian diffraction half-width factor is 0.3°/GPa or less, the elasticity decrement attributed to change of molecular orientation (Er) 30 GPa or less, and the rupture strength 1 GPa or greater. This fiber can be used in staple fibers, a spun yarn, a woven or knit fabric, a felt material, a composite material, a code, a rod, a fibrous sheet, a stab-proof jacket or a flak jacket.

(57) 要約: グアニジン類、トリアゾール類、キナゾリン類、ピペリジン類、アニリン類、ピリジン類またはシアヌル酸類、或いはp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン又はその混合物から選択される塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいるポリベンザゾール繊維及びフィルムで、当該繊維は、X線子午線回折半値幅因子が0.3°/GPa以下、分子配向変化による弾性率減分Erが30GPa以下の破断強度が1GPa以上の特性を有する。また、当該繊維は、短繊維、紡績糸、織編物、フェルト材料、複合材料、コード、ロッド、繊維製シート、防刃チョッキ及び防弾チョッキとして利用できる。



(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部 幸浩 (ABE, Yukihiro) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 松岡 豪 (MATSUOKA, Go) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 霧山 晃平 (KIRIYAMA, Kohei) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 村瀬 浩貴 (MURASE, Hiroki) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 中村 宗敦 (NAKAMURA, Muneatsu) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 野村 幸弘 (NOMURA, Yukihiro) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 江口 弘則 (EGUCHI, Hironori) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内 Osaka (JP). 奥山 幸成 (OKUYAMA, Yukinari) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁

目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内 Osaka (JP). 黒木 忠雄 (KUROKI, Tadao) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内 Osaka (JP). 一柳 隆治 (ICHIRYU, Takaharu) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, CN, ID, IL, IN, KR, NO, NZ, PH, PL, RU, SG, US, ZA.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

ポリベンザゾール組成物、繊維及びフィルム

### 技 術 分 野

本発明は、ポリベンザゾールに対して優れた保存安定性を与える安定化剤をポリベンザゾールに含有させてなる高耐久性ポリベンザゾール組成物、及び該ポリベンザゾール組成物からなる繊維、フィルム又はその用途に関するものである。

### 背 景 技 術

高耐熱、高強力繊維としてポリベンゾオキサゾール（PBO）、ポリベンズイミダゾール（PBI）またはポリベンゾチアゾール（PBT）のポリマー（以下、ポリベンザゾールと呼ぶ）からなる繊維が知られている。

通常、ポリベンザゾール繊維は鉍酸を溶媒として液晶紡糸することにより製造される。紡糸ノズルを出たポリマードロップは水洗工程に入り、鉍酸が水層に抽出される。この水洗工程では、糸は徹底的に水で洗浄された後、水酸化ナトリウム等の無機塩基性化合物の水溶液槽を通り、糸中に抽出されずに残っている鉍酸は中和される。その後、再び洗浄される。糸の内部まで中和されるように塩基性化合物を付与されることが非常に重要である。水洗状態および無機塩基性化合物の付与量が何らかの原因で変動した場合、糸の内部環境は酸性側または塩基性側へずれる。

もし、糸中に鉍酸が中和不十分な形で残った場合、高温かつ高湿度下に長時間曝された時に、ポリベンザゾール繊維はその引っ張り強度が低下する場合がある。

そこで、何らかの理由で鉱酸が中和不十分な形で残った場合でも高温かつ高湿度下に長時間曝されたことによる強力低下が小さいポリベンザゾール繊維およびフィルムが望まれている。本発明はこの強力低下が小さいポリベンザゾールを得ることを課題とするものである。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、繊維に張力を付与して X 線回折を測定する装置例の概要図。

図 2 は、半値幅因子 (Hws) の評価例。

図 3 は、配向変化 ( $\langle \sin^2 \phi \rangle$ ) の測定例。

図 4 は、耐摩耗性の測定で使用する高温耐摩耗測定器を示す概要図。

図 5 は、チーズ染色装置例の概要図。

また、図中の符号は、1 : 摩擦子、2 : ヒーター、3 : 重り、4 : モーター、5 : サンプルホルダー、6 : サンプル、7 : 処理層、8 : 処理液、9 : 綾巻きされた未乾燥糸、10 : 透水性がある多孔質ポピン、11 : ポピンの栓、12 : 処理液循環ポンプを示す。

### 発 明 の 開 示

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記の構成からなる。

1. 塩基性物質を含有することを特徴とするポリベンザゾール組成物。
2. 塩基性物質が有機化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のポリベンザゾール組成物。
3. 塩基性物質が水または親水性溶剤に溶解する有機化合物

であることを特徴とする請求項 1 記載のポリベンザゾール組成物。

4. 塩基性物質が、グアニジン類、トリアゾール類、キナゾリン類、ピペリジン類、アニリン類、ピリジン類またはシアヌル酸類であることを特徴とする請求項 1 記載のポリベンザゾール組成物。

5. 請求項 1 のポリベンザゾール組成物からなることを特徴とするポリベンザゾール繊維。

6. 請求項 1 のポリベンザゾール組成物からなることを特徴とするポリベンザゾールフィルム。

7. 繊維中に塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることを特徴とする請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維。

8. 繊維中に p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることを特徴とする請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維。

9. X 線子午線回折半値幅因子が  $0.3^\circ / \text{GPa}$  以下であることを特徴とする請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維。

10. 分子配向変化による弾性率減分  $E_r$  が  $30 \text{ GPa}$  以下であることを特徴とする請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維。

11. 繊維の破断強度が  $1 \text{ GPa}$  以上であることを特徴とする請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維。

12. ポリベンザゾール繊維が短繊維であることを特徴とする請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維。

13. 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾール紡績糸。

14. 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを

特徴とするポリベンザゾール繊維編物。

15. 請求項5記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾールフェルト材料。

16. 請求項5記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾール複合材料。

17. 請求項5記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾールコード。

18. 請求項5記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾールロッド。

19. 請求項5記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。

20. 破断強度が50 kg/cm以上であることを特徴とする請求項19記載のセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。

21. 請求項5記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とする高強度繊維。

22. 請求項5記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とする防刃チョッキ。

23. 請求項5記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とする防弾チョッキ。

以下、本発明を詳述する。

本発明におけるグアニジン類としては、重炭酸アミノグアニジン、1,3-ビス(2-ベンゾチアゾリル)グアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ(オートルイル)グアニジン、1,2,3-トリフェニルグアニジン等があげられる。トリアゾール類としては2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,

5, 6-テトラヒドロフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。キナゾリン類としては、キナゾリン-2, 4-ジオン等があげられるピペリジン類としてはピペラジン等があげられる。アニリン類としては、アニリン、o-ヒドロキシアニリン、o-フェノキシアニリン、p-ヒドロキシアニリン等があげられる。ピリジン類としてはピリジン等があげられる。またはシアヌル酸類としては、イソシアヌル酸等があげられる。

これらの塩基性有機化合物の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%~20%、好ましくは0.1%~10%である。

勿論本発明技術内容はこれらに限定されるものではない。

本発明におけるポリベンザゾールとは、ポリベンゾオキサゾール(PBO)、ポリベンゾチアゾール(PBT)またはポリベンズイミダゾール(PBI)から選ばれる一種以上のポリマーをいう。本発明においては、PBOは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含むポリマーをいい、その芳香族基は必ずしもベンゼン環である必要はない。さらにPBOは、ポリ(フェニレンベンゾビスオキサゾール)や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の単位からなるポリマーが広く含まれる。同様の考え方は、PBTやPBIにも適用される。また、PBO、PBT及び、またはPBIの混合物、PBO、PBT及びPBIのブロックもしくはランダムコポリマー等のような二つまたはそれ以上のポリベンザゾールポリマーの混合物、コポリマー、ブロックポリマーも含まれる。好ましくは、ポリベンザゾールは、ライオトロピック液晶ポリマーであり(鉱酸中、特定濃度で液晶を形成する)、本発明

においてはポリベンゾオキサゾールが好ましい。

P B Z ポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。モノマー単位は構造式 (a) ~ (i) に記載されているモノマー単位から成る。

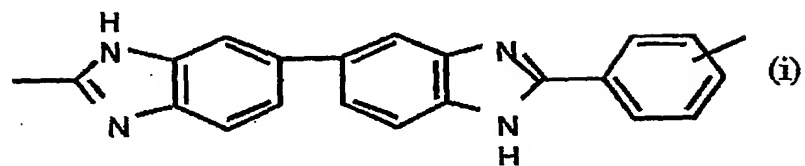
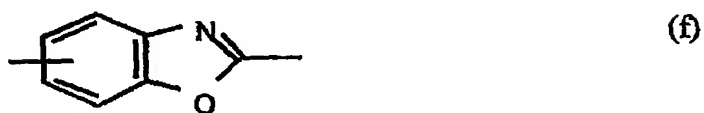
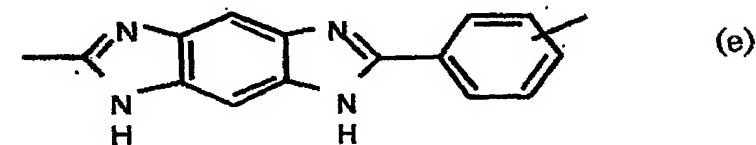
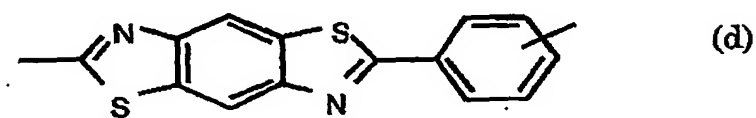
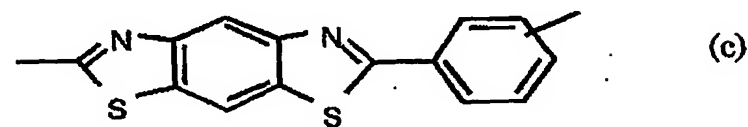
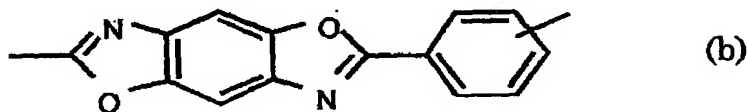
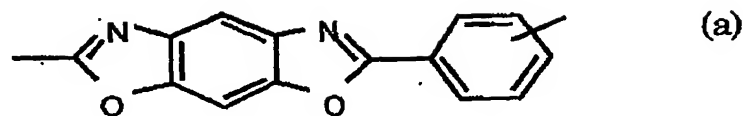
ポリベンザゾールポリマーの溶液(ポリマードープという)は、ポリマーを酸性溶媒中で重合することにより容易に調製することができる。溶媒として好ましくは鉱酸であり、例えば硫酸、メタンスルホン酸、またはポリリン酸があるが、最も好ましくはポリリン酸である。ドープ中のポリマー濃度は、1 ~ 30 %、好ましくは1 ~ 20 %である。

本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドープは公知の方法で合成される。例えば Wolfe らの米国特許第 4,533,693 号明細書 (1985, 8, 6)、Sybert らの米国特許第 4,772,678 号明細書 (1988, 9, 22)、Harris の米国特許第 4,847,350 号明細書 (1989, 7, 11) または Gregory らの米国特許第 5,089,591 号明細書 (1992, 2, 18) に記載されている。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気で高速攪拌及び高剪断条件のもと約 60 °C から 230 °C までの段階的または一定昇温速度で温度を上げることで反応させられる。

繊維を製造する場合、ドープは紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第 5,034,250 号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドープは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去すること無く、かつ、ドープと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二



酸化炭素等が挙げられる。



紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム等の無機塩基性物質で中和、さらに洗浄される。この段階までにほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、繊維またはフィラメントをポリベンザゾールポリマーを溶解している鉱酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に接触させ、ドープから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉱酸濃度が8000ppm以下、更に好ましくは5000ppm以下に洗浄される。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

フィルムを製造する場合、典型的には米国特許第4,487,735号明細書等に記載されているように粘稠なドープを回転ドラム上に押し出すことにより一軸配向フィルムができる。これをチューブとして押し出し、マンドレル上で吹き込みまたは押し込むことにより二軸配向させる。次いで水中に浸して凝固させることにより、フィルムを形成させることができる。そして、更に洗浄することにより溶媒を除去することができる。

本発明組成物を得る方法として、つまり前記塩基性物質をポリベンザゾールに含有させる方法としては特に限定されず、ポリベンザゾールの重合段階、ドープの洗浄段階、乾燥工程前、または後加工段階で含有させることができる。ポリベンザゾールの重合段階での塩基性物質の付与の方法としては、原料を仕込む際に同時に塩基性物質を仕込む方法、段階的または一定昇温速度で温度を上げて反応させている任意の時点で塩基性物質を添加する方法、また、重合反応終了時に塩基性物質を添加する方法が好ましい。ポリベンザゾールのドー

ブの洗浄段階または乾燥工程前での付与方法としては、水または親水性有機溶媒に塩基性物質を溶解し、この溶液中にドープ、フィラメントまたはフィルムを浸漬する方法が好ましい。剛直な構造となった後加工段階での付与方法としては、塩基性物質を溶剤に溶解し、マルチフィラメント、ステープル、ファブリック等を浸漬し、後に溶剤で洗浄して溶媒だけを除く方法が好ましい。

塩基性物質を賦与する場合の浸漬時間は0.1秒以上、好ましくは10秒以上であれば何秒でも十分量を賦与することが出来る。また、2種類以上の塩基性物質の同時添加も可能である。

水洗後、50℃以上、通常300℃以下で乾燥することにより塩基性物質をを固定する。熱処理後の引っ張り強度保持率は、塩基性物質を付与していないポリベンザゾール成型体に対して80%以上を有し、熱処理によるポリマーへの悪影響は少ない。

繊維内部における塩基性物質の化学的な存在状態や作用については明確にはわかっていない。単純には高温かつ高湿度下で環境中の水分がポリベンザゾール繊維またはフィルム内に侵入し、残留している鉱酸がこの水分により解離してプロトンを放出する。このプロトンを塩基性物質が捕捉して系内を中性に保つことにより、強度低下を防止していると推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

ポリベンザゾール繊維については、特に以下の製造方法が推奨される。

紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等の無機塩基で中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここで

いう洗浄とは、ポリベンザゾールポリマーを溶解している鉍酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に繊維またはフィラメントを接触させ、ドープから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉍酸濃度が8000ppm以下、更に好ましくは5000ppm以下に洗浄される。繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が0.9～1.6:1であることが望ましい。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

本発明に係るポリベンザゾール繊維の第一の特徴は、繊維中に塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることであり、これにより、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が85%以上を達成できる。ここでいう塩基性有機化合物は、例えば芳香族アミンのように塩基性を示す有機化合物であれば特に限定されることはない。

塩基性有機化合物を付与する場合、糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度も与えることなしに塩基性有機化合物を付与することが好ましい。糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度でも与えてしまうと、繊維表面の細孔が細くなり、繊維表面が緻密になってしまうため、塩基性有機化合物を糸内部まで付与することが難しくなる。具体的な付与方法としては、製造工程において紡糸口金からドープを押し出した後から乾燥するまでの間でガイドオイリング方式、シャワリング方式、ディップ方式などで付与する方法、あるいは、糸を乾燥させずに巻き取って、塩基性有機化合物の溶液に浸漬して付与する方法などが挙げられるが、高温かつ高湿度下に長時間暴露した後の強度保持率を維持するためには、糸を

乾燥させずに巻き取って、塩基性有機化合物の溶液に長時間浸漬して付与することが好ましい。

本発明に係るポリベンザゾール繊維の第二の特徴は、繊維中にp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることであり、これにより、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が85%以上、好ましくは90%以上を達成できる。他の塩基性有機化合物でも高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下を抑制する効果はあるが、中でもフェニレンジアミンが、その効果が大きい。フェニレンジアミンの付与量は10%以下、好ましくは8%以下、更に好ましくは2～6%であることが好ましい。10%を超えるとフェニレンジアミン付与量の増加によるフィラメント繊維度の増加で初期の糸強度が低くなるため好ましくない。

フェニレンジアミンを付与する場合も、上記に述べた塩基性化合物を付与する場合と同様、糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度も与えることなしに付与することが好ましい。糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度でも与えてしまうと、繊維表面の細孔が細くなり、繊維表面が緻密になってしまうため、フェニレンジアミンを糸内部まで付与することが難しくなる。具体的な付与方法として、紡糸口金からドープを押し出した後から乾燥するまでの間でガイドオイリング方式、シャワリング方式、ディップ方式により付与方法、あるいは、糸を乾燥させずに巻き取って、フェニレンジアミン水溶液に浸漬して付与する方法などが挙げられるが、高温かつ高湿度下に長時間暴露した後の強度保持率を維持するためには、糸を乾燥させずに巻き取って、フェニレンジアミン水溶液に長時間浸漬して付与することが好ましく、さら

に好ましくはチーズ染色方式により長時間処理を行い、フェニレンジアミンを糸内部に十分に付与するのが良い。

p-フェニレンジアミンとm-フェニレンジアミンの配合比はp-フェニレンジアミン：m-フェニレンジアミン＝4：6～0：10であること、すなわちp-フェニレンジアミンに対してm-フェニレンジアミンの方が多いことが好ましい。

p-フェニレンジアミンはm-フェニレンジアミンと比較して水中での酸化縮合が格段に進みやすく水中ですぐに縮合度が上がってしまうため、フェニレンジアミン縮合物が繊維内部のボイド中に入りにくくなり、ボイド中をフェニレンジアミン縮合物で十分に満たし安定化させることが困難になり、その結果、温度80℃相対湿度80％雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が85％以上を達成することが困難となる場合がある。m-フェニレンジアミンの酸化縮合が進みにくい性質を利用して、p-フェニレンジアミンに対してm-フェニレンジアミンを多く配合することでボイド中にフェニレンジアミン縮合物を安定的に付与することが可能となる。ただし、m-フェニレンジアミンのみでは酸化縮合が進みにくく、付与処理に非常に長時間必要となり生産性が悪くなるため、あまり好ましくない。酸化縮合を進めるために高温で処理する方法も挙げられるが、処理時に糸強度の低下を招くことがあるため、あまり好ましくない。

従って、さらに好ましくは、p-フェニレンジアミン：m-フェニレンジアミン＝3：7～1：9である。

本発明に係るポリベンザゾール繊維の第三の特徴は、X線子午線回折半値幅因子が $0.3^{\circ}/GPa$ 以下、分子配向変化による弾性率減分 $E_r$ が $30 GPa$ 以下であることである。ポリベンザゾール繊維は上記に述べたようにドープから溶媒

を除去することにより製造されるためボイドの発生が不可避であり、繊維中にボイド由来の欠陥構造が存在する。そのため、繊維が破断に至る過程でこの欠陥部分に応力集中が起こり、性能が十分に発揮できず破断してしまう。

該破断について少し説明を加える。繊維中にボイドが存在すると、変形を加えたときにボイド自体が変形の変化しるの役目を果たす。そのためボイドの存在は結晶の回転やせん断方向への変形を助長する。この変化がある限界を超えたとき、繊維の破断に至るのである。今回この問題を解決する方法も鋭意検討した結果、繊維中に含んでいる *p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物がボイドを埋める補強効果により繊維構造内部の欠陥構造を低減させることができた。該効果は X 線子午線回折半値幅因子や分子配向変化による弾性率減分  $E_r$  として表現できることも鋭意検討の結果判明した。

繊維内部における塩基性有機化合物の化学的な作用については明確には分かっていない。単純に、塩基性有機化合物のモノマーあるいは縮合体がポリベンザゾール繊維中のミクロボイド間に満たされているため、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても外からの水蒸気が PBZ 分子に到達しにくくなり強度低下が起こりにくくなるのか、あるいは、ポリベンザゾール繊維中に残留している鉱酸あるいはその縮合物が水分により解離して放出した水素イオンを塩基性物質が捕捉して系内を中性化することにより強度低下を抑制しているのか、あるいは、共役長の長い塩基性有機化合物の縮合体が何らかの理由により繊維中で発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させることにより強度低下を抑制しているのか、などが推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

このようにして得られたポリベンザゾール繊維は、温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下といった高温高湿の環境下でも 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 85% 以上、好ましくは 90% といった耐久性に優れたものとなる。

また得られた繊維の破断強度は 1 GPa 以上、好ましくは 2.75 GPa 以上、更に好ましくは 4.10 GPa 以上といった優れた強度のものとなる。

本発明における短繊維の製造においては、必要に応じて押し込み方式のクリンパー等により撚縮が付与される。その後、例えば一對の対面するローターに形成したスリット間に切断刃を放射状に設置したロータリーカッターを用いるといった公知である手法を用いることにより定長に切断することで短繊維が得られる。繊維長については特に制限はされないが、100 mm ~ 0.05 mm が好ましく、さらに好ましくは 70 mm ~ 0.5 mm である。

得られたポリベンザゾール短繊維は広範にわたる用途に使用され、用途によっては例えば紡績加工、フェルト加工等の様々な加工が施されたのちに、ケーブル、ロープ等の緊張材、手袋等の耐切創用部材、消防服、耐熱フェルト、プラント用ガasket、耐熱織物、各種シーリング、耐熱クッション、フィルター、等の耐熱耐炎部材、アバンスベルト、クラッチファースニング等の耐摩擦材、各種建築材料用補強剤及びその他ライダースーツ、スピーカーコーン等広範にわたる用途に使用されるが、これらに限定されない。

また本発明にかかるポリベンザゾール繊維からなる紡績糸は、防護材料、防護衣料、および産業用資材を構成する繊維構造物となすことができる。

なお、本発明の対象となる紡績糸とは、他の繊維とブレンドした複合紡績糸も本発明の範囲である。他の繊維とは、天



然繊維、有機繊維、金属繊維、無機繊維、鉱物繊維等である。さらに、ブレンド方法について特に限定されるものではなく、一般的な混打綿混紡や、芯鞘構造を有するものでもよい。

また本発明にかかるポリベンザゾール繊維からなる織編物は、耐久性に優れる防護材料、防護衣料、および産業用資材を構成する繊維構造物となすことができる。

本発明の対象となる織編物とは、他の繊維と組み合わせた複合織編物も本発明の範囲である。他の繊維とは、天然繊維、有機繊維、金属繊維、無機繊維、鉱物繊維等である。さらに、組み合わせ方法について特に限定されるものではなく、織物においては交織や二重織やリップストップ等、編物については交編や二重編でさらに丸編、横編、経編、ラッセル編等が可能である。また、織編物を構成する繊維束についても、特に限定されるものではなく、モノフィラメント、マルチフィラメント、撚糸、合撚糸、カバリング糸、紡績糸、牽切紡績糸、芯鞘構造糸、組紐等を使用することができる。

また本発明にかかるフェルトは、上述の方法により得られたポリベンザゾール繊維を通常の捲縮工程および切断工程を経て短繊維に加工され、さらに通常のフェルト製造方法を経てポリベンザゾール繊維からなるフェルト材料に加工される。

フェルトの製造方法としては、公知の不織布の製造法が適用可能であり、短繊維からウェブを形成し、ニードルパンチ法、ステッチボンド法、ウォーターパンチ法などにより成形する方法、バインダーを使用する方法などが採用可能である。また、長繊維からのスパンボンド法なども採用可能である。

本発明のポリベンザゾール繊維からなるフェルト材料は異種の繊維を混合することが可能で、耐熱性の要求が高くなるほどポリベンザゾール繊維の混合率を上げることが有効である。ポリベンザゾール繊維の重量分率は、好ましくは50%

以上であり、さらに好ましくは80%以上である。50%未満ではポリベンザゾール繊維の優れた耐熱性、耐摩耗性が十分に発揮されない恐れがある。混合方法としては、均一に混合したものをフェルトにするか、あるいはポリベンザゾール繊維と混合する繊維を別々にフェルトとした後、これらを2層以上に積層するかフェルトとして成型可能であればいかなる方法でも良い。

このようにして得られたポリベンザゾール繊維からなるフェルト材料は、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいポリベンザゾール繊維から構成されているため、高温かつ高湿度下に暴露されても強度を十分に維持することができ、その結果、高湿度下での耐摩耗性が向上し、耐熱クッション材料の寿命を向上させることが可能となる。

また本発明にかかるポリベンザゾール繊維からなる複合材料は一方向強化、擬等方積層、織物積層のいずれの形態が用いられてもよい。また、マトリックス樹脂はエポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂またはPPS、PEEKなどのスーパーエンブラ、あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドなどの汎用熱可塑性樹脂などいずれの樹脂が使用されても良い。

本発明にかかるポリベンザゾール繊維からなるコードは耐疲労性を改善する観点からリング撚糸機などを用いて片撚りもしくは双糸撚りを与えられる。撚り係数は350～2000であれば良い。

尚、撚り係数  $K = Tw \times (Den / \rho)^{1/2}$

Tw：撚り数 [T/10cm]、Den：トータルデニール

$\rho$ ：繊維密度 [g/cm<sup>3</sup>]

ゴムとの接着性を改善すべく、上記ポリベンザゾール繊維表面にコロナ処理やプラズマ処理等を施しても良い。また繊維

維表面或はコロナ処理等を施した繊維表面と反応可能な化合物をポリベンザゾール繊維に付与しても良い。更にゴムとの接着性を向上させるため、ディップ処理を施されてもよい。当該処理液としては、(A) エポキシ樹脂の水分散液、(B) ブロックドイソシアネートの水分散液、(C) ゴムラテックスの水分散液、(D) レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂－ゴムラテックス(RFL)混合液、の組み合わせもしくは単独で、一段または二段以上の多段処理により施される場合が一般的であるが、その他の処方であってもよい。

また本発明にかかるセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製ロッドは、通常、組紐状に編まれた後にエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂で固められる。使用するフィラメントサイズで任意な直径の組紐とすることができるが、ハンドリングの点から、通常は直径が1mmから20mmである。例えば、3000デニールのストランドを16打ちの組紐(総デニールが48000デニール)とした場合、直径が2mmの組紐とすることができ、総デニールを752000デニールした場合、直径が8mmの組紐とする出来る。樹脂付着後のロッドの直径は付与樹脂量によって異なるが、通常、組紐より25%程度大きくなる。

また本発明にかかるセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シートは、重量が100g/m<sup>2</sup>から1500g/m<sup>2</sup>であり、シートの少なくとも一方向がポリベンザゾール繊維から成るものである。重量が100g/m<sup>2</sup>より小さいと、必要な強度が得られず積層する枚数を増やす必要があり効率的ではない。また重量が1500g/m<sup>2</sup>より大きいと、接着に使用する樹脂のシートへの含浸性が良くなく、セメント・コンクリートとの接着が問題になることがある。

繊維シートとは具体的には、各種組織の織物、編物、不織布、ネット、繊維交点を接着剤で固定したネット状シート、繊維をフィルムラミネートしたものなどがある。繊維シートの強度は、少なくとも  $50 \text{ kg/cm}$ 、好ましくは、 $100 \text{ kg/cm}$  以上である。 $50 \text{ kg/cm}$  ではセメント・コンクリートの補強効果が得られない。繊維シートによるセメント・コンクリートの補強方法は、補強する相手材に単に巻き付けたり、貼り付けて接着する方法が一般的であるが、適当な張力下で例えば橋脚に巻き付けて接着する方法や、橋梁の下面に接着する方法などもあるが、本発明の繊維シートはいずれの方法にも適用可能である。

また本発明にかかる高強度繊維ロープは、上記方法により得られたポリベンザゾール繊維から構成され、破断強度は  $1 \text{ GPa}$  以上、好ましくは  $2.75 \text{ GPa}$  以上、更に好ましくは  $4.10 \text{ GPa}$  以上といった優れたものとなり、かかる繊維を使用して従来公知の方法で様々な構造のロープを製造することができる。得られたロープは、高温高湿の環境下で長時間暴露した後の引張強度保持率が  $75\%$  以上、好ましくは  $80\%$  といった耐久性に優れたものとなる。

また本発明にかかる防刃チョッキはポリベンザゾール繊維からなる織物を積層したもので構成される。織物の組織は平組織、綾組織その他通常織物に用いられる組織のいずれを用いても良いが、好ましくは平組織など目づれが起きにくい組織を用いると高い防刃性能を発現させることができる。本発明で使用されるポリベンザゾール繊維の繊度は  $600 \text{ dtex}$  以下、好ましくは  $300 \text{ dtex}$  以下の低繊度であると高い防刃性能を得やすい。また、本発明の織物の織り密度は  $30 \text{ 本}/25 \text{ mm}$  以上、好ましくは  $50 \text{ 本}/25 \text{ mm}$  以上であることも重要である。密度が低い場合、糸が動きやすいため

充分な防刃性能を得ることができない。さらに、織物の目付は  $100 \text{ g/m}^2$  以上であり、好ましくは  $150 \text{ g/m}^2$  以上であると優れた防刃性能を発揮できる。また、本発明で使用する織物はその一部または全面に樹脂をコーティングあるいは含浸しても良い。本発明の防刃チョッキは該織物を積層したものであるが、織物同士を高強度のミシン糸で一体に縫いつけた状態で使用することも可能である。

また本発明にかかる防弾チョッキはポリベンザゾール繊維からなる織物を積層したもので構成される。織物の組織は平組織、綾組織その他通常織物に用いられる組織のいずれを用いても良いが、好ましくは平組織、綾組織など目ずれが起きにくい組織を用いると高い防弾性能を発現させることができる。本発明で使用されるポリベンザゾール繊維の織度は  $1110 \text{ d t e x}$  以下、好ましくは  $600 \text{ d t e x}$  以下の低織度であると高い防弾性能を得やすい。また、本発明の織物の織り密度は  $40 \text{ 本/25 mm}$  以下であることも重要である。さらに、織物の目付は  $200 \text{ g/m}^2$  以下であり、好ましくは  $150 \text{ g/m}^2$  であると優れた防弾性能を発揮できる。本発明の防弾チョッキは該織物を積層したものであるが、織物同士を高強度のミシン糸で一体に縫いつけた状態で使用することも可能である。

## 発明を実施するための最良の形態

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

実施例における測定方法は以下のとおりである。

(高温かつ高湿度下での強度の評価)

繊維およびフィルムについては高温高湿度環境下での保存の前後での繊維の強度保持率を測定することで評価した。高温高湿度下での保管試験にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを用いた。直径5cmの糸巻に繊維またはフィルムを巻き付けて装置にセットし、80℃、相対湿度80%の条件下にて100日間連続運転を行った。

(強度保持率)

高温高湿度保管前後の繊維強度をJIS-L1013に準じてテンシロン試験機(A&D社製、型式RTM250)にて測定し、暴露試験後の繊維強度値を高温高湿度保管試験前の繊維強度値で除して求めた。フィルムについては、長さ5cm、幅1mm、厚さ8.5 $\mu$ mにカットした後、同様にして強度を求めた。

(高温かつ高湿度下における強度低下の評価方法)

高温かつ高湿度下における強度低下の評価は、直径10cmの樹脂ポビンに繊維を巻き付けた状態で恒温恒湿器中、高温かつ高湿度保管処理した後、サンプルを取り出し、室温下で引張試験を実施、高温かつ高湿度保管処理前の強度に対する処理後の強度保持率で評価を行った。なお、高温高湿度下での保管試験にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて700時間処理を実施した。

強度保持率は、高温高湿度保管前後の引張強度を測定し、高温高湿度保管試験後の引張強度を高温高湿度保管試験前の引張強度で割って100を掛けて求めた。なお、引張強度の測定は、JIS-L1013に準じて引張試験機(島津製作所製、型式AG-50KNG)にて測定した。

(フィラメント、繊維中の残留リン酸濃度、ナトリウム濃度の評価方法)

フィラメント、繊維中の残留リン酸濃度は、試料をペレット状に固めて蛍光X線測定装置（フィリップスPW1404/DY685）を用いて測定し、ナトリウム濃度は中性子活性化分析法で測定した。

(水分率)

乾燥前重量：W0（g）、乾燥後重量：W1（g）から、下記の計算式に従って算出した。なお、乾燥は200℃1時間の条件で実施した。

$$\text{水分率（\%）} = (W0 - W1) / W1 \times 100$$

(X線半値幅因子Hwsの測定方法)

図1の様な繊維に張力を付与する装置を作成し、リガク製ゴニオメーター（Ru-200X線発生機，RAD-rAシステム）にのせ、（0010）回折線幅の応力依存性を測定した。出力40kV×100mAで運転し、銅回転ターゲットからCuK $\alpha$ 線を発生させた。

回折強度はフジフィルム社製イメージングプレート（フジフィルムFDLUR-V）上に記録した。回折強度の読み出しは、日本電子社製デジタルミクロルミノグラヒィー（PIXsysTEM）を用いた。得られたピークプロファイルの半値幅を精度良く評価するため、ガウス関数とローレンツ関数の合成を用いてカーブフィッティングを行った。さらに得られた結果を繊維にかけた応力に対してプロットした。データ点は直線に並ぶがその傾きから半値幅因子（Hws）を評価した。評価例を図2に示す。

(配向変化因子の測定方法)

図1の様な繊維に張力を付与する装置をリガク製小角X線散乱装置に取り付け、（200）回折点の方位角方向のピーク

の拡がりを測定し、配向変化に起因する弾性率  $E_r$  を測定した。図 3 に配向変化 ( $\langle \sin^2 \phi \rangle$ ) の測定例を示す。

配向変化  $\langle \sin^2 \phi \rangle$  は (200) 回折強度の方位角プロファイル  $I(\phi)$  から下記の式を用いて計算した。なお、方位角の原点は子午線上を  $\phi = 0$  とした。

$$\langle \sin^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin^3 \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi}$$

ノーソルトの提案した理論 (Polymer 21, p1199 (1980)) に従えば、繊維全体の歪み ( $\varepsilon$ ) は結晶の伸び ( $\varepsilon_c$ ) と回転の寄与 ( $\varepsilon_r$ ) の合成として記述できる。  $\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_r$

$\varepsilon_c$  は結晶弾性率  $E_c$  と応力  $\sigma$  を用いて、 $\varepsilon_r$  は上で  $\langle \sin^2 \phi \rangle$  を  $\sigma$  の関数として測定した結果 (図 3) を利用して、 $\varepsilon$  を以下の式の様に書き直し、算出することが出来る。ここで  $\phi_0$  は応力 0 の時の配向角、 $\phi$  は応力  $\sigma$  の時の配向角を表す。

$$\varepsilon = \sigma / E_c + (\langle \cos \phi \rangle / \langle \cos \phi_0 \rangle - 1)$$

配向変化に起因する弾性率減分  $E_r$  は下記の式で定義する。なお、右辺第 2 項の括弧の内側は、 $\varepsilon$  の  $\sigma = 0$  における接線の傾きである。

$$E_r = E_c - \left( \frac{d\varepsilon}{d\sigma} \bigg|_{\sigma=0} \right)^{-1}$$

(ポリベンザゾール繊維からなるフェルト材料の高温耐摩耗性の評価方法)

図 4 に示すような高温耐摩耗試験機を使用し、500℃に加熱した摩擦子を 300 g / cm<sup>2</sup> の荷重下で試料に接触させた状態で試料を 300 rpm で回転させる磨耗処理を実施



した。なお、磨耗試験開始直前に試料を10秒間純水に浸漬させた後磨耗処理を開始し、その後磨耗処理に供した時間が5時間経過毎に試料を一度取り出して純水中に10秒間浸漬して再度磨耗処理を開始することを繰り返し、合計20時間磨耗処理を実施した。耐磨耗性の評価は20時間の磨耗処理後の重量減少量で評価した。

(実験例)

フィルム状ポリベンザゾールの作成

ポリベンザゾールのポリリン酸溶液（ポリマードープ）を調製後、ヒートプレス機で175℃、150 kg/cm<sup>2</sup>の条件下でポリテトラフルオロエチレンシートに挟んだ状態でプレスした。その後、ポリマードープをポリテトラフルオロエチレンシートに挟んだまま130℃で縦方向に3倍および横方向に3倍延伸した。冷却後、ポリテトラフルオロエチレンシートからドープを剥ぎ取り、残留リン濃度が5000 ppm以下になるまで水洗した。

ポリベンザゾール繊維の作成

紡糸：フィラメント径が11.5 μm、1.5デニールになるような条件で行った。紡糸温度150℃で孔径160 μm、孔数340のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は30 cmとした。60℃の空气中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を200 m/分とし、紡糸延伸倍率を30とした。ポリベンザゾール繊維中の残留リン酸濃度が5000 ppm以下になるまで水洗した。

(実施例1)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。重炭酸アミノグアニジン450gを水10L中に溶解して得られた浴中に50℃で3時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

(実施例2)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が27 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。3-アミノ-1,2,4-トリアゾール500gを水10L中に溶解して得られた浴中に50℃で6時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

(実施例3)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。1,3-ジフェニルグアニジン500gをアセトン10L中に溶解して得られた浴中に50℃で10時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

(実施例4)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12

重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。1,3-ビス(2-ベンゾチアゾリル)グアニジン500gをアセトン10L中に溶解して得られた浴中に50℃で9時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

(実施例5)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール500gをアセトン10L中に溶解して得られた浴中に50℃で5時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

(実施例6)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。キナゾリン-2,4-ジオン500gをアセトン10L中に溶解して得られた浴中に50℃で10時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

(実施例7)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成る紡糸ド

ープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。ピラジン500gを水10L中に溶解して得られた浴中に50℃で10時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

(実施例8)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。イソシアヌル酸500gをDMF10L中に溶解して得られた浴中に50℃で9時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

(実施例9)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。アニリン500gを水10L中に溶解して得られた浴中に50℃で20時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

(実施例10)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール13重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。ピリジン300gを水10L中に溶解して得られた浴中

に 50℃ で 10 時間 浸し、80℃ で 4 時間 乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表 1 に示す。

(比較例 1)

30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2.8 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール 1.4 重量% と五酸化リン含有率 88% のポリリン酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸した。この糸を水で洗浄後、80℃ で 4 時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表 1 に示す。

< 表 1 >

引っぱり強度保持率	
	%
実施例 1	85
実施例 2	84
実施例 3	82
実施例 4	80
実施例 5	84
実施例 6	85
実施例 7	85
実施例 8	84
実施例 9	82
実施例 10	80
比較例 1	45

(実施例 11)

30℃ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2.5 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール 1.2 重量% と五酸化リン含有率 88% のポリリン酸から成るドープを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質を重炭酸アミノグアニジン 100 g を水 10 L 中に溶解して得られた浴中に 1 分間浸し、水で洗浄後、80℃ で 4 時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表 2 に示す。

## (実施例 12)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質を3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール100gを水10L中に溶解して得られた浴中に1分間浸し、水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

## (実施例 13)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質をイソシアヌル酸100gをDMF10L中に溶解して得られた浴中に1分間浸し、水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

## (実施例 14)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質をピラジン100gを水10L中に溶解して得られた浴中に1分間浸し、水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

## (実施例 15)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25

d L / g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール 1 2 重量 % と五酸化リン含有率 8 8 % のポリリン酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質をキナゾリン-2, 4-ジオン 1 0 0 g をアセトン 1 0 L 中に溶解して得られた浴中に 1 分間浸し、水で洗浄後、8 0 °C で 4 時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表 2 に示す。

(実施例 1 6)

3 0 °C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2 3 d L / g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール 1 2 重量 % と五酸化リン含有率 8 8 % のポリリン酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質をアニリン 1 0 0 g を水 1 0 L 中に溶解して得られた浴中に 1 分間浸し、水で洗浄後、8 0 °C で 4 時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表 2 に示す。

(実施例 1 7)

3 0 °C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2 6 d L / g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール 1 4 重量 % と五酸化リン含有率 8 8 % のポリリン酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質をピリジン 1 0 0 g を水 1 0 L 中に溶解して得られた浴中に 1 分間浸し、水で洗浄後、8 0 °C で 4 時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表 2 に示す。

(比較例 2)

3 0 °C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 2 5 d L / g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール 1 2 重量 % と五酸化リン含有率 8 8 % のポリリン酸から成るドーブ

を前述の方法によりフィルム状にした。水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

< 表 2 >

	強度保持率
	%
実施例 1 1	63
実施例 1 2	70
実施例 1 3	68
実施例 1 4	66
実施例 1 5	73
実施例 1 6	64
実施例 1 7	67
実施例 1 8	68
実施例 1 9	60
実施例 2 0	65
比較例 2	42

表 1、2 より明らかなように、塩基性有機化合物が付与されたポリベンザゾール繊維およびフィルムは、高温高湿度下での強度保持率が高いことがわかる。

(実施例 1 8)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取



速度は 200 m / 分、紡糸延伸倍率は 40 とし、フィラメントの巻き量は 1500 m とした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は 1.5 dpf (denier / filament)、その直径は 11.5  $\mu$ m であり、水分率は 50 % であった。

巻き取った糸を 1 % NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、乾燥させずに樹脂ボビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 50 % であった。12 L の水にアミノグアニジン炭酸水素塩 30 g 溶解して得られた浴中に常温 (20  $^{\circ}$ C) で 3 時間浸漬した後、浴から糸を取り出して 80  $^{\circ}$ C にて 4 時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 3800 ppm、ナトリウム濃度は 2300 ppm、Na / P モル比は 0.82 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 86 % であった。

(実施例 19)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5000 ppm 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 18 と同様に行った。

巻き取った糸を 1 % NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、乾燥させずに樹脂ボビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 50 % であった。12 L の水に 3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール 30 g 溶解して得られた浴中に常温 (20  $^{\circ}$ C) で 3 時間浸漬した後、浴から糸を取り出して 80  $^{\circ}$ C にて 4 時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 3600 ppm、ナトリウム濃度は 2000 ppm、Na / P モル比は 0.75 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 87 % であった。

## (実施例 20)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5000 ppm 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 18 と同様に行った。

巻き取った糸を 1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 50% であった。12 L の水に、m-フェニレンジアミン 2.8 g と p-フェニレンジアミン 1.2 g を溶解した液を図 4 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温 (20℃) で 24 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温 (20℃) で 1 時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 80℃ にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 1900 ppm、ナトリウム濃度は 760 ppm、Na/P モル比は 0.54 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 90% であった。

## (実施例 21)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5000 ppm 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 18 と同様に行った。

巻き取った糸を 1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 50% であった。12 L の水に、m-フェニレンジアミン 2.8 g と p-フェニレンジアミン 1.2 g を溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温 (20℃) で 48 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温 (20℃) で 1

時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 80℃にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 1200 ppm、ナトリウム濃度は 290 ppm、Na/P モル比は 0.33 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 92% であった。

(実施例 22)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5000 ppm 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 18 と同様に行った。

巻き取った糸を 1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 50% であった。12 L の水に、m-フェニレンジアミンを 4 g 溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温 (20℃) で 48 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温 (20℃) で 1 時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 80℃にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 1400 ppm、ナトリウム濃度は 280 ppm、Na/P モル比は 0.27 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 95% であった。

(実施例 23)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5000 ppm 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 18 と同様に行った。

巻き取った糸を 1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、そ

の後 30 秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 50 % であった。12 L の水に、m-フェニレンジアミン 3.2 g と p-フェニレンジアミン 0.8 g を溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温 (20 °C) で 48 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温 (20 °C) で 1 時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 80 °C にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 1200 ppm、ナトリウム濃度は 360 ppm、Na/P モル比は 0.40 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 93 % であった。

(実施例 24)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5000 ppm 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 18 と同様に行った。

巻き取った糸を 1 % NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 50 % であった。12 L の水に、m-フェニレンジアミン 2.8 g と p-フェニレンジアミン 1.2 g を溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温 (20 °C) で 24 時間液を循環した後、さらに装置内の液を 0.01 mol/l の NaOH 水溶液に置換して常温 (20 °C) で 1 時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 80 °C にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 1400 ppm、ナトリウム濃度は 130

0 p p m、N a / P モル比は 1 . 2 5 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 9 3 % であった。

(実施例 2 5)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5 0 0 0 p p m 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 1 8 と同様に行った。

巻き取った糸を 1 % N a O H 水溶液で 1 0 秒間中和し、その後 3 0 秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 5 0 % であった。1 2 L の水に、m - フェニレンジアミン 2 . 8 g と p - フェニレンジアミン 1 . 2 g を溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて 8 0 ℃ で 8 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温 ( 2 0 ℃ ) で 1 時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 8 0 ℃ にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 9 0 0 p p m、ナトリウム濃度は 2 0 0 p p m、N a / P モル比は 0 . 3 0 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 9 2 % であった。

(実施例 2 6)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5 0 0 0 p p m 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 1 8 と同様に行った。

巻き取った糸を乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き返した。巻き返した糸の水分率は 5 0 % であった。1 2 L の水に、m - フェニレンジアミン 2 . 8 g と p - フェニレンジアミン 1 . 2 g を溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温 ( 2 0 ℃ ) で 2 4 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温 ( 2 0 ℃ ) で 1 時間かけ

て循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1700ppm、ナトリウム濃度は0ppm、Na/Pモル比は0であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は89%であった。

(比較例3)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を5000ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例18と同様に行った。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、80℃にて4時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4700ppm、ナトリウム濃度は3300ppm、Na/Pモル比は0.95であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は82%であった。

(比較例4)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を5000ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例18と同様に行った。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、水分率が10%になるまで乾燥させて樹脂ポビンに巻き取った。12Lの水にアミノグアニジン炭酸水素塩30g溶解して得られた浴中に常温(20℃)で3時間浸漬した後、浴から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4000ppm、ナトリウム濃度は2400ppm、Na/Pモル比は0.81であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は78%であっ

た。

(比較例 5)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5 0 0 0 p p m 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 1 8 と同様に行った。

巻き取った糸を 1 % N a O H 水溶液で 1 0 秒間中和し、その後 3 0 秒間水洗した後、水分率が 1 0 % になるまで乾燥させて多孔質樹脂ポビンに巻き取った。1 2 L の水に、m - フェニレンジアミン 2 . 8 g と p - フェニレンジアミン 1 . 2 g を溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温 ( 2 0 ℃ ) で 2 4 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温 ( 2 0 ℃ ) で 1 時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 8 0 ℃ にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 3 6 0 0 p p m 、ナトリウム濃度は 2 2 0 0 p p m 、N a / P モル比は 0 . 8 2 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 7 9 % であった。

(比較例 6)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5 0 0 0 p p m 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 1 8 と同様に行った。

巻き取った糸を 1 % N a O H 水溶液で 1 0 秒間中和し、その後 3 0 秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 5 0 % であった。1 2 L の水に、m - フェニレンジアミン 2 . 8 g と p - フェニレンジアミン 1 . 2 g を溶解して調製した液に巻き取った糸を 6 0 秒間接触させ、その後、8 0 ℃ にて 4 時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定し

た結果、リン濃度は4400ppm、ナトリウム濃度は3200ppm、Na/Pモル比は0.98であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は81%であった。

(比較例7)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を5000ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例18同様に行った。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。50gの水に、m-フェニレンジアミン2.8gとp-フェニレンジアミン1.2gを溶解して調製した液に巻き取った糸を60秒間接触させ、その後、80℃にて4時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4600ppm、ナトリウム濃度は3300ppm、Na/Pモル比は0.97であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は81%であった。

(比較例8)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を5000ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例18と同様に行った。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12Lの水に、p-フェニレンジアミン4gを溶解した液を図5に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で48時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環



は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1400 ppm、ナトリウム濃度は320 ppm、Na/Pモル比は0.31であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は83%であった。

(比較例9)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を5000 ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例18と同様に行った。

巻き取った糸を1% NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12Lの水に、m-フェニレンジアミン1.2gとp-フェニレンジアミン2.8gを溶解した液を図5に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で48時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1200 ppm、ナトリウム濃度は240 ppm、Na/Pモル比は0.27であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は84%であった。

以上の結果を表3にまとめる。表3より明らかなように、比較例と比べ、実施例のポリベンザゾール繊維は高温高湿度下に暴露した後の強度保持率が非常に高いことがわかる。

表 3

	水洗、中和、中和後水洗条件				处理条件																
	中和		中和後		NaOH 濃度	機械中 リン濃度		機械中 Na濃度		Na/P モル比	破断 強度	強度 保持率	H <sub>ms</sub>	Er	試薬	配合比	処理時間	温度 ℃	処理前糸 水分率	処理液 濃度	
	時間	秒	時間	秒		ppm	ppm	GPa	° /GPa												GPa
実施例18	1%	10	30	30	3800	2300	0.82	5.8	86	0.25	24	7シリコン硫酸水素塩	—	3時間	20	50%	2500ppm				
実施例19	1%	10	30	30	3600	2000	0.75	5.8	87	0.27	22	3-7シリコン124-477-ル	—	3時間	20	50%	2500ppm				
実施例20	1%	10	30	30	1900	760	0.54	5.8	90	0.18	21	7-7シリコンシリ									

## (実施例 27)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が3.0 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18 mm、孔数166のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000 ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻き取速度は200 m/分、紡糸延伸倍率は4.0とし、フィラメントの巻き量は1500 mとした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は1.5 dpf (denier/filament)、その直径は11.5 μmであり、水分率は50%であった。

巻き取った糸を1% NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12 Lの水に、m-フェニレンジアミン2.8 gとp-フェニレンジアミン1.2 gを溶解した液を図5に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で24時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1900 ppm、

ナトリウム濃度は760 ppm、Na/Pモル比は0.54であった。続いて得られた糸に紡績用の油剤を付与した後、30000デニールのトウに合糸し、20mmのロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより捲縮を付与した。捲縮を付与したトウをロータリー式のカッターで44mmの定長に切断して短繊維を得た。このようにして得られた糸の高温高湿度保管後の強度保持率は90%であった。

(比較例10)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を5000 ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例27と同様に行った。

巻き取った糸を1% NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、80℃にて4時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4700 ppm、ナトリウム濃度は3300 ppm、Na/Pモル比は0.95であった。続いて得られた糸に紡績用の油剤を付与した後、30000デニールのトウに合糸し、20mmのロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより捲縮を付与した。捲縮を付与したトウをロータリー式のカッターで44mmの定長に切断して短繊維を得た。このようにして得られた糸の高温高湿度保管後の強度保持率は82%であった。

(比較例11)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を5000 ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例27と同様に行った。

巻き取った糸を1% NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、水分率が10%になるまで乾燥させて多孔質樹脂ポビンに巻き取った。12Lの水に、m-フ

エニレンジアミン 2.8 g と p-フェニレンジアミン 1.2 g を溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温（20℃）で 24 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温（20℃）で 1 時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 80℃ にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 3600 ppm、ナトリウム濃度は 2200 ppm、Na/P モル比は 0.82 であった。続いて得られた糸に紡績用の油剤を付与した後、30000 デニールのトウに合糸し、20 mm のロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより捲縮を付与した。捲縮を付与したトウをロータリー式のカッターで 44 mm の定長に切断して短繊維を得た。このようにして得られた糸の高温高湿度保管後の強度保持率は 79% であった。

以上の結果を表 4 にまとめる。表 4 より明らかなように、比較例と比べ、実施例のポリベンザゾール短繊維は、高温高湿度下に暴露した後の強度保持率が非常に高いことがわかる。

< 表 4 >

	水洗、中和、中和 後水洗条件			纖維 中リン濃度	纖維 中 Na 濃度	Na/Pモ ル比	破断 強度	強度 保持率	Hws	Er	処 理 条 件													
	中 和 NaOH 濃度	中和 時間	中和 後水 洗時間								試薬	配合 比	処理 時間	温度	処理前糸水 分率	処理 液濃度								
																	秒	秒	ppm	ppm	GPa	%	° /GPa	GP a
実 施 例 27	1 %	10	30	1900	760	0.54	5.8	90	0.18	21	p-フェ ニジ アミ ン	3 / 7	24	2 0	5 0 %	330								
比 較 例 10	1 %	10	30	4700	3300	0.95	6.0	82	0.36	36	—	—	—	—	—	—								
比 較 例 11	1 %	10	30	3600	2200	0.82	5.9	79	0.39	36	p-フェ ニジ アミ ン	3 / 7	24	2 0	1 0 %	330								

## (実施例 28)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数1

6.6 のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60℃とした。その後、ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取速度は200m/分、紡糸延伸倍率は40とし、フィラメントの巻き量は1500mとした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は1.5dpf (denier/filament)、その直径は11.5μmであり、水分率は50%であった。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12Lの水に、m-フェニレンジアミン2.8gとp-フェニレンジアミン1.2gを溶解した液を図5に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で24時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1900ppm、ナトリウム濃度は760ppm、Na/Pモル比は0.54であった。続いて得られたポリベンザソール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は9.8cN/dtexであった。この

ように得られた紡績糸の高温高湿保管試験（80℃、80RH%）を行った結果、強度保持率は77%であった。

（比較例12）

ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度を5000ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例28と同様に行った。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、80℃にて4時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4700ppm、ナトリウム濃度は3300ppm、Na/Pモル比は0.95であった。得られたポリベンザソール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は9.1cN/dtexであった。続いて、得られた紡績糸の高温高湿保管試験（80℃、80RH%）を行った結果、強度保持率は60%であった。

（実施例29）

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサソール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60℃とした。その後、ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、



乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取速度は200 m/分、紡糸延伸倍率は40とし、フィラメントの巻き量は1500 mとした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は1.5 dpf (denier/filament)、その直径は11.5  $\mu$ mであり、水分率は50%であった。巻き取った糸を1% NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポピンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12 Lの水に、m-フェニレンジアミン2.8 gとp-フェニレンジアミン1.2 gを溶解した液を図5に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で24時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1900 ppm、ナトリウム濃度は760 ppm、Na/Pモル比は0.54であった。得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51 mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1 Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2 Neの双糸を得た。得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4260 N/3 cmであった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験(80℃、80 RH%)を行った結果、強度保持率は78%であった。(実施例30)

実施例29で得られた紡績糸20/1 Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製

作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は  $1530\text{ N} / 5\text{ cm}$  であった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験 ( $80^{\circ}\text{C}$ 、 $80\text{ RH}\%$ ) を行った結果、強度保持率は  $76\%$  であった。

(比較例 13)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を  $5000\text{ ppm}$  以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 29 と同様に行った。

巻き取った糸を  $1\%$   $\text{NaOH}$  水溶液で  $10$  秒間中和し、その後  $30$  秒間水洗した後、 $80^{\circ}\text{C}$  にて  $4$  時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は  $4700\text{ ppm}$ 、ナトリウム濃度は  $3300\text{ ppm}$ 、 $\text{Na} / \text{P}$  モル比は  $0.95$  であった。得られたポリベンザゾール繊維より、カット長  $51\text{ mm}$  のステーブルファイバーを製作し、撚り係数  $3.5$  に設定し、綿番手で  $20 / 1\text{ Ne}$  の紡績糸を製作し、 $2$  本を撚り合わせて  $20 / 2\text{ Ne}$  の双糸を得た。得られた双糸を用い、たて方向に  $68$  本／インチ、よこ方向に  $60$  本／インチの打込み本数で  $2 / 1$  綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は  $4280\text{ N} / 3\text{ cm}$  であった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験 ( $80^{\circ}\text{C}$ 、 $80\text{ RH}\%$ ) を行った結果、強度保持率は  $59\%$  であった。

(比較例 14)

比較例 13 で得られた紡績糸  $20 / 1\text{ Ne}$  を用い、たて方向  $68$  目／インチ、よこ方向に  $29$  目／インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は  $1490\text{ N} / 5\text{ cm}$  であった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験 ( $80^{\circ}\text{C}$ 、 $80\text{ RH}\%$ ) を行った結果、強度保持率は  $62\%$  であった。

## (実施例 31)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取速度は200m/分、紡糸延伸倍率は40とし、フィラメントの巻き量は1500mとした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は1.5dpf (denier/filament)、その直径は11.5μmであり、水分率は50%であった。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12Lの水に、m-フェニレンジアミン2.8gとp-フェニレンジアミン1.2gを溶解した液を図5に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で24時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1900ppm、

ナトリウム濃度は 7 6 0 p p m、N a / P モル比は 0 . 5 4 であった。

得られた糸に紡績用の油剤を付与した後、3 0 0 0 0 デニールのトウに合糸し、2 0 m m のロール幅を有する押し込み方式のクリンパーにより捲縮を付与した。続いて捲縮を付与したトウをロータリー式のカッターで 4 4 m m の定長に切断して短繊維（ステープル）を得た。得られたステープルをオープナーにより開綿後ローラーカードにより目付 2 0 0 g / m<sup>2</sup> のウェブを作製し、得られたウェブを積層しニードルパンチングによって厚み 9 . 8 m m 、目付 2 7 0 0 g / m<sup>2</sup> のフェルトを得た。得られたフェルトの高温耐磨耗性を評価した結果、磨耗による重量減少量は 3 . 1 m g / c m<sup>2</sup> であった。

（比較例 1 5）

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5 0 0 0 p p m 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 3 1 と同様に行った。

巻き取った糸を 1 % N a O H 水溶液で 1 0 秒間中和し、その後 3 0 秒間水洗した後、8 0 ℃にて 4 時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 4 7 0 0 p p m、ナトリウム濃度は 3 3 0 0 p p m、N a / P モル比は 0 . 9 5 であった。

得られた糸を実施例 3 1 と同様に加工して、厚み 1 0 . 2 m m 、目付 2 8 0 0 g / m<sup>2</sup> のフェルトを得た。得られたフェルトの高温耐磨耗性を評価した結果、磨耗による重量減少量は 3 . 7 m g / c m<sup>2</sup> であった。

（比較例 1 6）

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5 0 0 0 p p m 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻

き取るところまでは実施例 3 1 と同様に行った。

巻き取った糸を 1 % N a O H 水溶液で 1 0 秒間中和し、その後 3 0 秒間水洗した後、水分率が 1 0 % になるまで乾燥させて多孔質樹脂ボビンに巻き取った。1 2 L の水に、m - フェニレンジアミン 2 . 8 g と p - フェニレンジアミン 1 . 2 g を溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温 ( 2 0 ℃ ) で 2 4 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温 ( 2 0 ℃ ) で 1 時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 8 0 ℃ にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 3 6 0 0 p p m、ナトリウム濃度は 2 2 0 0 p p m、N a / P モル比は 0 . 8 2 であった。

得られた糸を実施例 3 1 と同様に加工して、厚み 9 . 9 m m、目付 2 7 0 0 g / m<sup>2</sup> のフェルトを得た。得られたフェルトの高温耐磨耗性を評価した結果、磨耗による重量減少量は 3 . 8 m g / c m<sup>2</sup> であった。

以上の結果を表 5 にまとめる。表 5 より明らかなように、比較例と比べ、実施例のポリベンザゾール繊維からなるポリベンザゾール繊維からなるフェルト材料は高温高湿度下での耐磨耗性が非常に良好であることがわかる。

〈表 5〉

	水洗、中和、中 和後水洗条件			纖維 中リン 濃度	纖維 中Na 濃度	Na/P 比	破断 強度	強度 保持率	Hvs	Er	処 理 条 件						高温耐 磨耗性 ( $\times 10^3$ )
	中 和		中和 後水 洗時間								試 薬	配 合 比	処 理時間	温 度	処 理前糸水分率	処 理液濃度	
	NaOH 濃度	時 間															
		秒	秒	ppm	Ppm		GPa	%	° /GPa	GPa			時間	℃	%	P p m	重量減少 量
実施 例31	1 %	10	30	1900	760	0.54	5.8	90	0.18	21	D-7 エ レ ン ジ ア ミン	3 / 7	24	20	50	330	3.1 mg/ cm <sup>2</sup>
比較 例15	1 %	10	30	4700	3300	0.95	6.0	82	0.36	36	—	—	—	—	—	—	3.7 mg/ cm <sup>2</sup>
比較 例16	1 %	10	30	3600	2200	0.82	5.9	79	0.39	36	D-7 エ レ ン ジ ア ミン	3 / 7	24	20	10	330	3.8 mg/ cm <sup>2</sup>

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなるフェルト材料を提供できるため、アルミ

ニウム、鉄、銅などの金属成形分野やセラミックスの成形分野などにおける高温物を搬送する用途に使用可能であり、その温度範囲、使用用途を問うものではないが、特に300℃以上、さらには400℃以上の高温物を搬送にする場合にその効果を発揮できる。

(実施例32)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取速度は200m/分、紡糸延伸倍率は40とし、フィラメントの巻き量は1500mとした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は1.5dpf (denier/filament)、その直径は11.5μmであり、水分率は50%であった。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12Lの水に、m-フェニレンジアミン2.8gとp-フェニレンジアミン1.2gを溶解した液を図5に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で24時間液を循環し

た後、さらに装置内の液を純水に置換して常温（20℃）で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1900ppm、ナトリウム濃度は760ppm、Na/Pモル比は0.54であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は90%であった。

（比較例17）

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を5000ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例32と同様に行った。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、80℃にて4時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4700ppm、ナトリウム濃度は3300ppm、Na/Pモル比は0.95であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は82%であった。

（実施例33）

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維



維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取速度は200m/分、紡糸延伸倍率は40とし、フィラメントの巻き量は1500mとした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は1.5dpf (denier/filament)、その直径は11.5 $\mu$ mであり、水分率は50%であった。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポピンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12Lの水に、m-フェニレンジアミン2.8gとp-フェニレンジアミン1.2gを溶解した液を図5に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で24時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1900ppm、ナトリウム濃度は760ppm、Na/Pモル比は0.54であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は90%であった。

得られたポリベンザソール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃であり、得られたディップコードの強力は、649Nであった。このディップ

コードの高温、高湿度下での強度保持率は81%と優れていた。

(比較例18)

ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度を5000ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例33と同様に行った。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、80℃にて4時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4700ppm、ナトリウム濃度は3300ppm、Na/Pモル比は0.95であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は82%であった。

得られたポリベンザソール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃であり、得られたディップコードの強力は、653Nであった。このディップコードの高温、高湿度下での強度保持率は56%と実施例33と比較して劣っていた。

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度保持率の高い撚糸されたポリベンザソール繊維からなるゴム補強用コードを提供し得ることを確認した。

(実施例34)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサソール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る

紡糸ドープを紡糸温度  $175^{\circ}\text{C}$  で孔径  $0.18\text{ mm}$ 、孔数  $166$  のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は  $60^{\circ}\text{C}$  とした。その後、ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度が  $5000\text{ ppm}$  以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取速度は  $200\text{ m/分}$ 、紡糸延伸倍率は  $40$  とし、フィラメントの巻き量は  $1500\text{ m}$  とした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は  $1.5\text{ dpf}$  ( $\text{denier/filament}$ )、その直径は  $11.5\text{ }\mu\text{m}$  であり、水分率は  $50\%$  であった。

巻き取った糸を  $1\%\text{ NaOH}$  水溶液で  $10$  秒間中和し、その後  $30$  秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポピンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は  $50\%$  であった。 $12\text{ L}$  の水に、 $m$ -フェニレンジアミン  $2.8\text{ g}$  と  $p$ -フェニレンジアミン  $1.2\text{ g}$  を溶解した液を図5に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) で  $24$  時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) で  $1$  時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して  $80^{\circ}\text{C}$  にて  $4$  時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は  $1900\text{ ppm}$ 、ナトリウム濃度は  $760\text{ ppm}$ 、 $\text{Na/P}$  モル比は  $0.54$  であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は  $90\%$  であった。

得られたポリベンザソール繊維  $12$  本を、 $1\text{ m}$  あたり  $20$

回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3 0 0 0 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸を 1 6 本使用して 1 6 打ちの組み紐とし、その後エポキシ樹脂を組み紐に含浸硬化させ、樹脂量が 1 6 % の直径 2 m m のロッドを作製した。得られたロッドを高温、高湿度下による強度低下を測定した結果、強度保持率は、8 7 % と優れていた。

(比較例 1 9)

ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度を 5 0 0 0 p p m 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 3 4 と同様に行った。

巻き取った糸を 1 % N a O H 水溶液で 1 0 秒間中和し、その後 3 0 秒間水洗した後、8 0 ℃にて 4 時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 4 7 0 0 p p m、ナトリウム濃度は 3 3 0 0 p p m、N a / P モル比は 0 . 9 5 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 8 2 % であった。

得られたポリベンザソール繊維 1 2 本を、1 m あたり 2 0 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3 0 0 0 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸を 1 6 本使用して 1 6 打ちの組み紐とし、その後エポキシ樹脂を組み紐に含浸硬化させ、樹脂量が 1 6 % の直径 2 m m のロッドを作製した。得られたロッドを高温、高湿度下による強度低下を測定した結果、強度保持率は、7 3 % と実施例 3 4 と比較して劣っていた。

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができるセメント・コンクリート補強用のポリベンザソール繊維製ロッドを提供できることを確認した。

(実施例 3 5)

3 0 ℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 3 0

d L / g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール 1 4 重量 % と五酸化リン含有率 8 4 . 3 % のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度 1 7 5 ° C で孔径 0 . 1 8 m m 、孔数 1 6 6 のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第 1 洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第 1 洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は 6 0 ° C とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が 5 0 0 0 p p m 以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取速度は 2 0 0 m / 分、紡糸延伸倍率は 4 0 とし、フィラメントの巻き量は 1 5 0 0 m とした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は 1 . 5 d p f ( d e n i e r / f i l a m e n t ) 、その直径は 1 1 . 5 μ m であり、水分率は 5 0 % であった。

巻き取った糸を 1 % N a O H 水溶液で 1 0 秒間中和し、その後 3 0 秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 5 0 % であった。1 2 L の水に、m - フェニレンジアミン 2 . 8 g と p - フェニレンジアミン 1 . 2 g を溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温 ( 2 0 ° C ) で 2 4 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温 ( 2 0 ° C ) で 1 時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 8 0 ° C にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 1 9 0 0 p p m 、ナトリウム濃度は 7 6 0 p p m 、N a / P モル比は 0 . 5 4 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 9 0 % で

あった。

得られたポリベンザソール繊維 12 本を、1 m あたり 20 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3000 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸を使用して、たて、よこ各方向に 17 本／インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、 $485 \text{ g/m}^2$  であった。たて糸方向の引っ張り強度は、 $620 \text{ kg/cm}$  であった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下を測定した結果、強度保持率は、82%と優れていた。

(比較例 20)

ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度を 5000 ppm 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 35 と同様に行った。

巻き取った糸を 1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、80℃にて 4 時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 4700 ppm、ナトリウム濃度は 3300 ppm、Na/P モル比は 0.95 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 82% であった。

得られたポリベンザソール繊維 12 本を、1 m あたり 20 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3000 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸を使用して、たて、よこ各方向に 17 本／インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、 $490 \text{ g/m}^2$  であった。たて糸方向の引っ張り強度は、 $637 \text{ kg/cm}$  であった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下を測定した結果、強度保持率は、65%と実施例 35 と比較して劣っていた。

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場

合であっても強度を十分に維持することができるセメント・コンクリート補強用のポリベンザゾール繊維製シートを提供できたことを確認した。

(実施例 36)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻き速度は200m/分、紡糸延伸倍率は40とし、フィラメントの巻き量は1500mとした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は1.5dpf (denier/filament)、その直径は11.5μmであり、水分率は50%であった。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポピンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12Lの水に、m-フェニレンジアミン2.8gとp-フェニレンジアミン1.2gを溶解した液を図5に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で24時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して8

0℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1900ppm、ナトリウム濃度は760ppm、Na/Pモル比は0.54であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は90%であった。

得られたポリベンザソール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/25mmの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、138g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、2660N/3cmであった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下と、耐光性テスト後の強度低下を測定した結果、強度保持率は、それぞれ82%、62%と優れていた。

(比較例21)

ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度を5000ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例36と同様に行った。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、80℃にて4時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4700ppm、ナトリウム濃度は3300ppm、Na/Pモル比は0.95であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は82%であった。

得られたポリベンザソール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に50本/25mmの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、135g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、2760N/3cmであった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下と、耐光性テスト後の強度低下を測定した結果、



強度保持率は、それぞれ 63%、47%と実施例 36と比較して劣っていた。

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができ、且つキセノン光に暴露した後の強度保持率の高い耐久性に優れるポリベンザゾール繊維からなる防刃チョッキを提供できたことを確認した。

(実施例 37)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 3.0 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール 14 重量%と五酸化リン含有率 84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度 175℃で孔径 0.18 mm、孔数 166 のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第 1 洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第 1 洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は 60℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が 5000 ppm 以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻き取速度は 200 m/分、紡糸延伸倍率は 40 とし、フィラメントの巻き量は 1500 m とした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は 1.5 dpf (denier/filament)、その直径は 11.5 μm であり、水分率は 50%であった。

巻き取った糸を 1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポピンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は 50%であった。12 L の水に、m-フェニレンジアミン 2.8 g と p-フェニレ

ンジアミン 1.2 g を溶解した液を図 5 に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温（20℃）で 24 時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温（20℃）で 1 時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して 80℃にて 4 時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 1900 ppm、ナトリウム濃度は 760 ppm、Na/P モル比は 0.54 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 90% であった。

得られたポリベンザソール繊維 2 本を、撚りが加わらないように合わせ太さ 555 d t e x のヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に 30 本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、135 g/m<sup>2</sup> であった。たて糸方向の引っ張り強度は、616 N/3 cm であった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下と、耐光性テスト後の強度低下を測定した結果、強度保持率は、それぞれ 82%、62% と優れていた。

（比較例 22）

ポリベンザソール繊維中の残留リン濃度を 5000 ppm 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 37 と同様に行った。

巻き取った糸を 1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、80℃にて 4 時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 4700 ppm、ナトリウム濃度は 3300 ppm、Na/P モル比は 0.95 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 82% であった。

得られたポリベンザソール繊維 2 本を、撚りが加わらないように合わせ太さ 5 5 5 d t e x のヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に 3 0 本／インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、 $133\text{ g/m}^2$ であった。たて糸方向の引っ張り強度は、 $5740\text{ N/3 cm}$ であった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下と、耐光性テスト後の強度低下を測定した結果、強度保持率は、それぞれ 6 3 %、4 7 % と実施例 3 7 と比較して劣っていた。

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができ、且つキセノン光に暴露した後の強度保持率の高い耐久性に優れるポリベンザソール繊維からなる防弾チョッキを提供できたことを確認した。

### 産業上の利用可能性

本発明にかかる組成物、繊維、フィルム及びそれらの用途は、高温高湿度下に長時間保管された後も強度保持率が高いため、その利用分野を飛躍的に拡大することができ、産業界に大きく寄与するものである。

## 請 求 の 範 囲

1. 塩基性物質を含有することを特徴とするポリベンザゾール組成物。
2. 塩基性物質が有機化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリベンザゾール組成物。
3. 塩基性物質が水または親水性溶剤に溶解する有機化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリベンザゾール組成物。
4. 塩基性物質が、グアニジン類、トリアゾール類、キナゾリン類、ピペリジン類、アニリン類、ピリジン類またはシアヌル酸類であることを特徴とする請求項1記載のポリベンザゾール組成物。
5. 請求項1のポリベンザゾール組成物からなることを特徴とするポリベンザゾール繊維。
6. 請求項1のポリベンザゾール組成物からなることを特徴とするポリベンザゾールフィルム。
7. 繊維中に塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることを特徴とする請求項5記載のポリベンザゾール繊維。
8. 繊維中にp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることを特徴とする請求項5記載のポリベンザゾール繊維。
9. X線子午線回折半値幅因子が $0.3^{\circ}/GPa$ 以下であることを特徴とする請求項5記載のポリベンザゾール繊維。
10. 分子配向変化による弾性率減分 $E_r$ が $30 GPa$ 以下であることを特徴とする請求項5記載のポリベンザゾール繊維。

- 1 1 . 繊維の破断強度が 1 G P a 以上であることを特徴とする請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維。
- 1 2 . ポリベンザゾール繊維が短繊維であることを特徴とする請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維。
- 1 3 . 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾール紡績糸。
- 1 4 . 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾール織編物。
- 1 5 . 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾールフェルト材料。
- 1 6 . 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾール複合材料。
- 1 7 . 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾールコード。
- 1 8 . 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするポリベンザゾールロッド。
- 1 9 . 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。
- 2 0 . 破断強度が 5 0 k g / c m 以上であることを特徴とする請求項 1 9 記載のセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。
- 2 1 . 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とする高強度繊維。
- 2 2 . 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とする防刃チョッキ。
- 2 3 . 請求項 5 記載のポリベンザゾール繊維からなることを特徴とする防弾チョッキ。

図 1

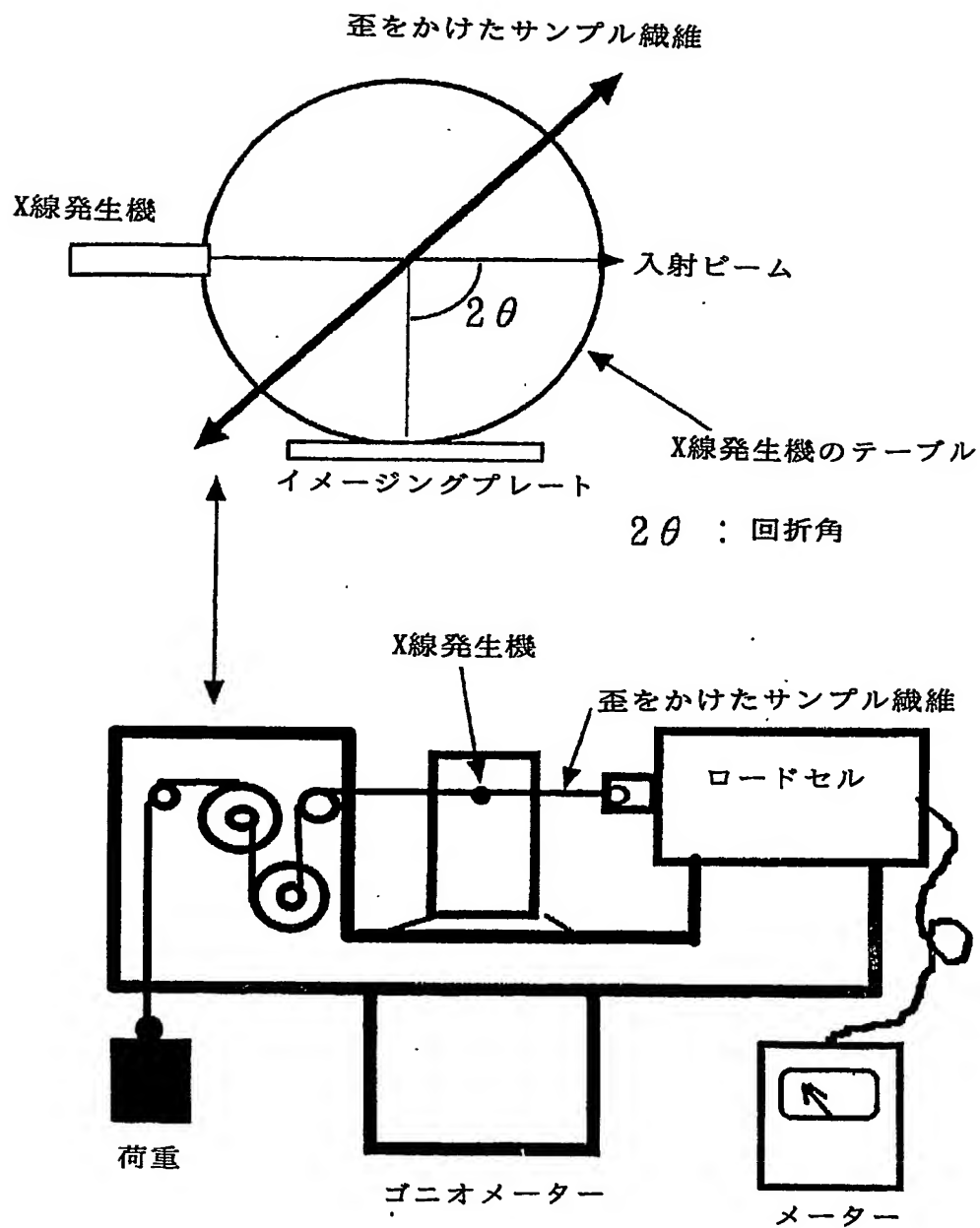


図 2

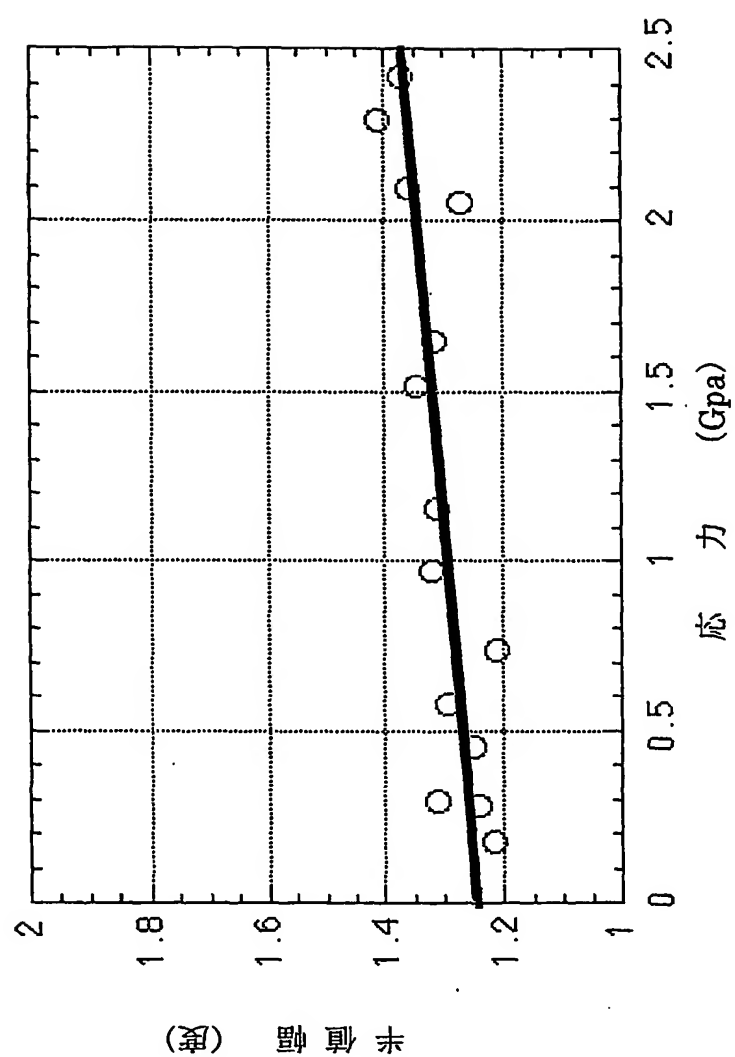


図 3

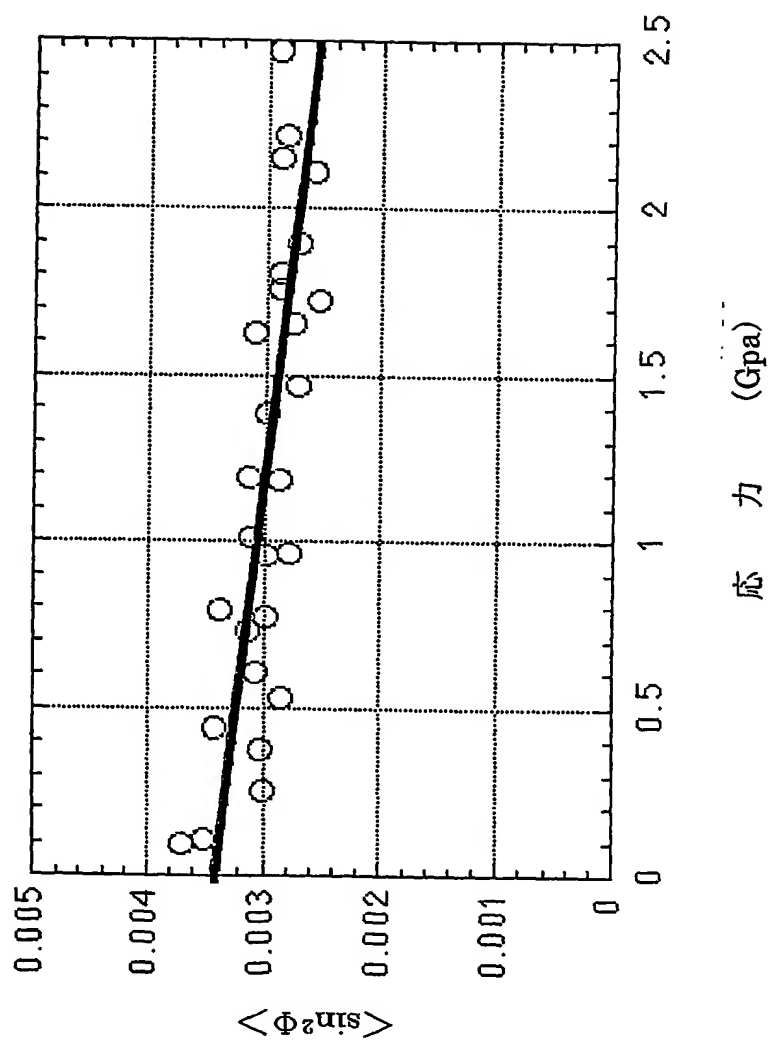




図 4

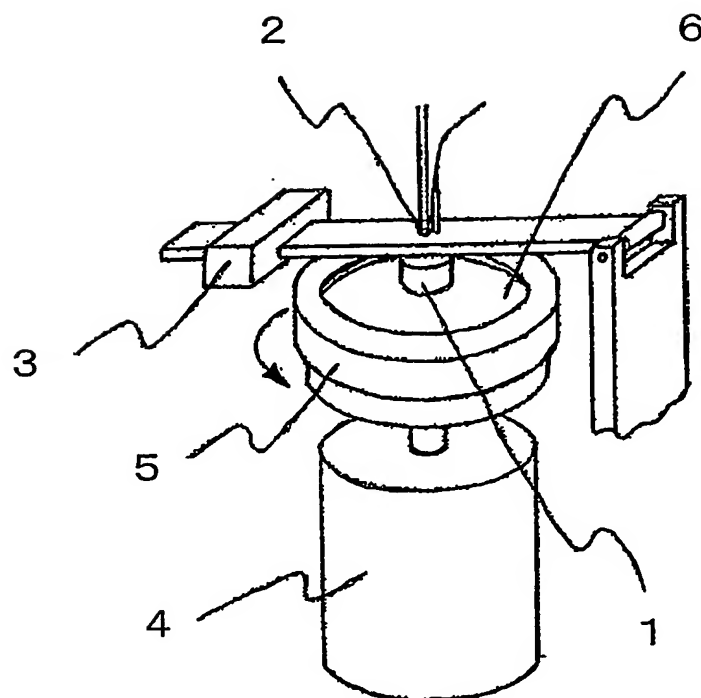
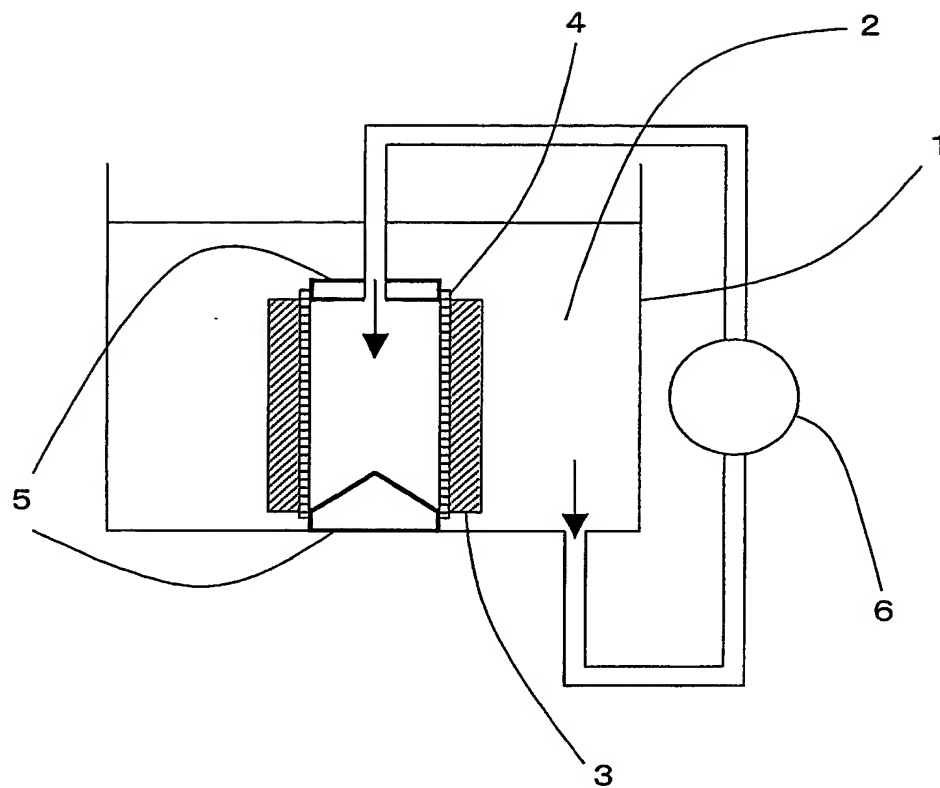


図 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08067

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L79/04, C08J5/18, D01F6/74 // C08L79:04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L79/00-79/08, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-213127 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text (Family: none)	1-23
X A	EP 743657 A2 (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.), 20 November, 1996 (20.11.96), Claim 10 & JP 8-315647 A & US 5725953 A	1-4 5-23
X A	US 5772942 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 30 June, 1998 (30.06.98), Claim 5 & JP 9-78349 A & JP 9-78350 A	1-5, 12-18, 21-23 2-4, 6-11, 19, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 August, 2003 (19.08.03)

Date of mailing of the international search report  
02 September, 2003 (02.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No.

PCT/JP03/08067

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 9-157948 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 17 June, 1997 (17.06.97), Par. No. [0014] (Family: none)	1, 5, 12-18, 21-23 2-4, 6-11, 19, 20
A	JP 11-228820 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 24 August, 1999 (24.08.99), Full text (Family: none)	1-23
A	JP 8-60437 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 05 March, 1996 (05.03.96), Full text (Family: none)	1-23

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L79/04, C08J5/18, D01F6/74//C08L79:04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L79/00-79/08, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-213127 A (東洋紡績株式会社) 2003.07.30、全文 (ファミリーなし)	1-23
X	EP 743657 A2 (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) 1996.11.20、Claim10	1-4
A	& JP 8-315647 A & US 5725953 A	5-23
X	US 5772942 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha) 1998.06.30、Claim5 & JP 9-78349 A & JP 9-78350 A	1-5, 12-18, 21-23

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.08.03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
辰巳 雅夫



4J 2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A		2-4, 6- 11, 19, 20
X	J P 9-157948 A (東洋紡績株式会社) 1997. 06. 17、【0014】 (ファミリーなし)	1, 5, 12 -18, 21 -23
A		2-4, 6- 11, 19, 20
A	J P 11-228820 A (東洋紡績株式会社) 1999. 0 8. 24、全文 (ファミリーなし)	1-23
A	J P 8-60437 A (東洋紡績株式会社) 1996. 03. 0 5、全文 (ファミリーなし)	1-23